

PUB-N0: DE003135669A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 3135669 A1

TITLE: Moulding composition

PUBN-DATE: March 17, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HATZMANN, GUENTER DIPL CHEM DR	DE
AHRENS, WILHELM DIPL CHEM DR	DE
MUELLER, GUENTER	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BASF AG	DE

APPL-N0: DE03135669

APPL-DATE: September 9, 1981

PRIORITY-DATA: DE03135669A (September 9, 1981)

INT-CL (IPC): C08L027/06, C08L051/04, C08J005/18

EUR-CL (EPC): C08J005/18 ; C08L027/06

US-CL-CURRENT: 525/239

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=0> A moulding composition comprising bulk or suspension PVC (A) and microsuspension (PVC) (B). Component A is a homopolymer or copolymer of vinyl chloride having a K value of from 55 to 65 and makes up from 99.9 to 95 % by weight of the moulding composition. Component B is a polymer of vinyl chloride which is present in a proportion of from 0.1 to 5 % by weight and is prepared in suspension by a batch process, has a mean particle diameter (d50 value of the primary particles) of 0.1 to 2.0 μ m and has a K value of from 75 to 90. The moulding composition may additionally contain conventional graft copolymers based on crosslinked or uncrosslinked rubbers and

conventional additives and is used for the production of films.



15 Offenlegungsschrift
15 DE 3135669 A1

5 Int. Cl. 3:

C08L27/06

C 08 L 61/04

C 08 J 5/18

15 Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

15 Aktenzeichen:
15 Anmeldetag:
15 Offenlegungstag:

P 31 35 669.9

9. 9. 81

17. 3. 83

15 Erfinder:

Hatzmann, Günter, Dipl.-Chem. Dr., 6908 Leimen, DE;
Ahrens, Wilhelm, Dipl.-Chem. Dr., 4300 Essen, DE; Müller,
Günter, 6715 Lambsheim, DE

5 Formmasse

Formmasse aus Masse- oder Suspensions-PVC (A) und Mikrosuspensions-PVC (B). Die Komponente A ist ein Homo- oder Copolymerisat des Vinylchlorids mit einem K-Wert von 55 bis 65 und macht 99,9 bis 95 Gew.% der Formmasse aus. Die Komponente B ist ein Polymerisat des Vinylchlorids, das in einem Anteil von 0,1 bis 5 Gew.% vorhanden ist und auf diskontinuierlichem Wege in Suspension hergestellt worden ist, einen mittleren Teilchendurchmesser (d₅₀-Wert der Primärteilchen) von 0,1 bis 2 µm aufweist und einen K-Wert von 75 bis 90 besitzt. Die Formmasse kann zusätzlich gegebenenfalls übliche Propimischpolymerisate auf Basis von vernetzten oder unvernetzten Kautschuken und übliche Zusatzstoffe enthalten. Sie wird zur Herstellung von Folien verwendet.

(31 35 669)

DE 3135669 A1

BASF Aktiengesellschaft

O.Z.0050/035404

Patentansprüche

1. Formmasse, enthaltend im wesentlichen eine Mischung aus

5

A mindestens einem Homo- oder Copolymerisat des Vinylchlorids mit einem K-Wert von 55 bis 65 in an einem Anteil von 99,9 bis 95 Gew.%, bezogen auf A + B, und

10

B mindestens einem Polymerisat des Vinylchlorids, in einem Anteil von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf A + B, das auf diskontinuierlichem Wege in Suspension hergestellt worden ist, einen mittleren Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert der Primärteilchen) von 0,1 bis 2, um aufweist und einen K-Wert von 75 bis 90 besitzt, ggf. enthaltend

15

C übliche Propfmischpolymerivate auf Basis von vernetzten oder unvernetzten Kautschuken und/oder

25

D übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen.

2. Formteile aus Formmassen gemäß Anspruch 1.
3. Verwendung der Formmasse gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Folien.

Formmasse

Die Erfindung betrifft eine Polyvinylchlorid enthaltende Formmasse, die einen überwiegenden Anteil eines durch

5 Masse- oder Suspensionspolymerisation erhaltenen Polyvinylchlorids niedrigen Molekulargewichts und einen geringen Anteil eines hochmolekularen, auf diskontinuierlichem Wege hergestellten Polyvinylchlorids aufweist.

10 Zum Stand der Technik nennen wir:

- (1) DL-PS 130 260
- (2) DE-OS 27 16 853 und
- (3) H. Kopsch, Kalandertechnik, Carl Hanser Verlag München, Wien (1978), S. 152, 153 und 169.

15 Aus (1) sind Dreiermischungen aus verschiedenen PVC-Sorten, die nach dem Suspensions-, Emulsions- und Mikrosuspensionsverfahren hergestellt worden sind, für die Herstellung von Plastisolen bekannt. Plastisole werden in der Regel zu Weichfolien weiter verarbeitet.

20 Aus (2) sind Folien mit matter und rauher Oberfläche bekannt, die auf Basis von 2er Mischungen unterschiedliche Molekulargewichte aufweisender PVC-Sorten aufgebaut sind, die nach den bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt sein können.

25 Bei PVC-Hartfolien wird aber in den meisten Fällen, besonders wenn sie für hochtransparente Verpackungen (Becher, Blisterpackungen, Faltschachteln) eingesetzt werden sollen, eine glatte und glänzende Oberfläche angestrebt. Derartige Folien neigen aber stark zum Verblocken, d.h. zum Verkleben einzelner Folienlagen auf der Rolle oder im

5 "Zuschnittstapel, was bei der Weiterverarbeitung der Folien zu erheblichen Störungen führen kann. Diese Blockneigung tritt insbesondere bei glasklaren PVC-Hartfolien auf. Zur Verminderung der Blockneigung wird in (2) der Zusatz 5 geringer Mengen feinkörniger anorganischer Füllstoffe, spezieller Polyacrylate oder von Wachsen auf Basis von Fettsäureamiden zu PVC-Folien empfohlen.

10 Der Zusatz von feinteiligen Füllstoffen, wie Kreide, Silikate, Talkum u.a. setzt zwar die Blockneigung merklich herab, die Zusätze beeinträchtigen jedoch die Transparenz von Folien und führen zur Stippenbildung. Außerdem wird durch harte Füllstoffpartikel leicht die Oberfläche der 15 kratzempfindlichen PVC-Folie beschädigt. Wachse auf Basis von Stearinsäureamid sind in PVC-Hartfolien nur bedingt wirksam; zudem verschlechtern sie die thermische Stabilität der Folie sowie deren Bedruckbarkeit. Handelsübliche 20 Antiblockmittel auf Basis von Polyacrylaten (vgl. Technisches Merkblatt 02/1975/M 3 von Rohm und Haas) können als inhomogene Einlagerung in der Folie erkannt werden und beeinträchtigen beispielsweise die optische Qualität von PVC-Hartfolien.

25 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Antiblockmittel vorzuschlagen, das die vorstehenden Nachteile nicht aufweist. Diese Aufgabe wird durch die im Patentanspruch 1 genannten Maßnahmen gelöst.

Komponente A:

30 Als Komponente A der erfindungsgemäßen Formmasse kommt handelsübliches, in Suspension oder Masse hergestelltes Polyvinylchlorid in Betracht, das K-Werte im Bereich von 55 bis 65 aufweisen kann (K-Wert nach Fikentscher, vgl. 35 DIN 53 726). Anstelle von Homopolymerisaten des Vinyl-

chlorids können auch Copolymerisate angewendet werden, die vorzugsweise nicht über 15 Gew.% an mit Vinylchlorid copolymerisierbaren Monomeren wie Vinylidenchlorid, Vinyl-ester, vorzugsweise Vinylacetat oder Vinylpropionat,

5 Acryl- und Methacrylsäurealkylester, Acrylnitril, Styrol und Olefine aufweisen können. Die erfindungsgemäße Formmasse soll 99,9 bis 95 Gew.%, vorzugsweise 99,9 bis 99 Gew.%, bezogen auf A + B, der Komponente A enthalten.

10 Die Herstellung der Komponente A der erfindungsgemäßen Formmasse, d.h. von PVC, ist beispielsweise in Kainer "Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate", Springer-Verlag (1965), S. 12ff beschrieben. Als Homopolymerisate oder Copolymerisate des Vinylchlorids in dem vorstehend beschriebenen Sinne können auch Mischungen von 15 Homopolymerisaten oder von Homo- mit Copolymerisaten verstanden werden. Bevorzugt wird jedoch die Verwendung von Homopolymerisaten des Vinylchlorids und zwar in weichmacherfreier Form, wie dies für die Herstellung von vorzugsweise harten oder mittelharten PVC-Folien üblich ist.

20

Komponente B:

Als Komponente B der erfindungsgemäßen Formmasse wird vorzugsweise mindestens ein Homopolymerisat des Vinylchlorids, das einen K-Wert nach Fikentscher (DIN 53 726) von 25 75 bis 90 aufweist, verwendet. Bei diesem Polymerisat handelt es sich um ein auf diskontinuierlichem Wege in Suspension hergestelltes PVC, das einen mittleren Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert der Primärteilchen) im Bereich 30 von 0,1 bis 2, um aufweist. (Der d_{50} -Wert wird durch Auswertung von Elmí-Aufnahmen bestimmt.) [Dies ist eine übliche Weise für die Plastisolzubereitung geeignetes Polymerisat, das nach dem Mikrosuspensionsverfahren hergestellt wird. 35 Vgl. US-PS 3 980 603 bezüglich der Definition.] Dem Fach-

mann ist bekannt, wie solche Polymerisate hergestellt werden, vgl. DE-AS 10 50 062 bzw. DE-AS 21 25 586. Die Komponente B der erfindungsgemäßen Formmasse ist bevorzugt ein Homopolymerisat des Vinylchlorids und weist insbesondere K-Werte von 75 bis 80 auf. Es wird in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Formmasse aus A + B, angewendet. Besonders bevorzugt werden Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.%. Wesentlich für die Wirksamkeit der Komponente B der erfindungsgemäßen Formmasse ist neben dem hohen K-Wert vor allem auch die Latex-Teilchengröße (Primärteilchen) in dem beanspruchten Bereich. Die Aufarbeitung von Mikrosuspensions-PVC erfolgt im allgemeinen durch Sprührocknen, wobei agglomerierte Teilchen im Bereich von 20 - 60 μ m gebildet werden. Diese Agglomerate sind ebenfalls anwendbar, da sie wieder in Primärteilchen zerfallen können. Ein Zusatz von Vinylchlorid-Polymerisaten mit niedrigeren als den beanspruchten K-Werten zeigten praktisch keine Wirksamkeit mehr; Polymerisate mit K-Werten oberhalb von 90 und kleinen Latexteilchen wirken erst bei Anwendung wesentlich höherer Konzentrationen und führen dann schon zu Beeinträchtigungen des Verarbeitungsverfahrens der Formmasse. Es konnte vom Fachmann nicht vorhergesehen werden, daß speziell die beanspruchte Komponente B der Formmasse zur Lösung der Aufgabe beiträgt, insbesondere da eine Vermischung von Standard-PVC mit PVC höheren Molekulargewichts zu der bekannten starken Stippenbildung führt.

Komponente C:

Die erfindungsgemäße Formmasse kann ggf. zusätzlich zu den Komponenten A und B übliche Pffropfmischpolymerisate auf Basis von vernetzten oder unvernetzten Kautschuken enthalten. Die für die Abmischung mit PVC in Frage kommenden Pffropfmischpolymerisate sind nach Art und anzuwendender

1 Menge dem Fachmann bekannt. Es handelt sich um Ppropfmisch-
polymerisate, die wenigstens ein Monomeres aus der Gruppe
der vinylaromatischen Monomeren, z.B. Styrol und Homologe,
und der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Monomere,
5 z.B. Acrylnitril, in üblichen Mengen auf wenigstens einen,
ggf. vernetzten Kautschuk aus der Reihe von Polybutadien,
Polyacrylaten oder EPDM-Kautschuken in üblichen Mengen
aufgepropft enthalten. Die verwendeten Kautschuke können
ggf. unter Zuhilfenahme üblicher Vernetzungsmittel in
10 üblichen Mengen, vorzugsweise in Emulsion, hergestellt
worden sein. Auch Mischungen der genannten Kautschuke bzw.
Copolymerisate können als Ppropfgrundlage für die Herstel-
lung von Ppropfmischpolymerisaten angewendet werden.

15 Komponente D:

Die erfindungsgemäße Formmasse kann zusätzlich zu den
Ppropfmischpolymerisaten C übliche Zusatzstoffe D enthal-
ten. Als übliche Zusatzstoffe seien genannt Stabilisa-
20 toren, Gleitmittel, Farbstoffe, Antioxidantien und dgl.
die insbesondere für die Folienherstellung verwendet
werden. Die wirksamen Mengen sind dem Fachmann bekannt.

Die Herstellung der Formmasse kann durch Mischen der Kom-
25 ponente A, B und der ggf. anzuwendenden Komponente C und/
oder D erfolgen. Dies geschieht zweckmäßigerweise unmit-
telbar vor der Verarbeitung durch Vermischen der pulver-
förmigen Komponenten A und B der Mischung. Man kann auch
die Komponente B in Form einer wässrigen Dispersion der
30 Komponente A beimischen. Im letzteren Falle muß dann
während der Verarbeitung durch geeignete Maßnahmen das
miteingebrachte Wasser noch entfernt werden. Selbstver-
ständlich kann der Zusatz der Komponente B der erfin-
dungsgemäßen Formmasse auch bereits während der Herstel-
35 lung der Komponente A der erfindungsgemäßen Formmasse z.B.

5 durch Zusatz der Dispersion von B zum Polymerisations-
ansatz oder zum noch feuchten Polymerisat erfolgen, um
eine möglichst gute Verteilung zu erreichen. Schließ-
lich kann die Komponente B der erfindungsgemäßen Form-
masse auch in Form einer Vormischung mit einem ggf. an-
zuwendenden Pflropfmischpolymerisat C und unter Verwendung
üblicher Zusatzstoffe D der Komponente A zugesetzt werden.

10 Die erfindungsgemäßen Formmassen können nach dem bekannten
Verfahren der Thermoplastverarbeitung verarbeitet werden,
z.B. durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohl-
körperblasen, Pressen oder Sintern. Bevorzugt werden die
Formmassen durch Extrudieren und Kalandrieren zu Folien
verformt. Die dabei erhaltenen Folien sind bei richtiger
15 Wahl der Zusatzstoffe glasklar und stippenfrei und zeigen
keine oder nur noch sehr geringe Blockneigung. Eine Beein-
trächtigung der thermischen oder mechanischen Eigenschaf-
ten durch die Komponente B der erfindungsgemäßen Formmasse
ist nicht gegeben.

20 Für die in den Beispielen und Vergleichsversuchen be-
schriebenen Formmassen wurden die nachfolgenden Kompo-
nenten verwendet:

25 Es wurde von einem handelsüblichen, in Suspension herge-
stellten Homopolymerisat des Vinylchlorids mit einem
K-Wert nach Fikentscher von 60 (gemessen nach DIN 53 726)
als Komponente A ausgegangen; als Komponente B diente ein
in Mikrosuspension hergestelltes PVC, das einen K-Wert von
30 84 und einen mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von $0,8 \mu\text{m}$
(enge Verteilung) aufwies. Als Verarbeitungshilfsstoffe
(Komponente D) wurden jeweils 1 Gew.-% Di-n-octylzinn-bis-
-2-ethylhexylthioglykolat, 0,8 Gew.-% Glycerindioleat und
0,2 Gew.-% Wachs E (bezogen auf A + B = 100) verwendet.

35

Die erfundungsgemäße Formmasse wird anhand der nachstehenden Beispiele und Vergleichsversuche erläutert. Alle Angaben über Prozente und Teile beziehen sich, wenn nichts anderes vermerkt ist, auf das Gewicht.

5

Beispiele 1 - 4 und Vergleichsversuch

Die in der Tabelle genannten Mengen an Komponente A + B wurden in einem üblichen Schnellmischer (Heiz-Kühlmischerkombination) unter Zusatz des Verarbeitungshilfsmittels 10 vermischt. Die so erhaltenen Formmassen wurden in einem Planetwalzenextruder (PWE 100) bei etwa 160°C vorplastifiziert und dann auf einem 4-Walzen-Kalander mit übereinander angeordneten Walzen, die auf Temperaturen von 195°C, 15 198°C, 200°C, 195°C (in Laufrichtung gesehen) aufgeheizt waren, in bekannter Weise zu etwa 250 µ dicken Folien ausgeformt.

Die dabei erhaltenen Folien waren alle glasklar. Die 20 Qualität der Folienoberflächen wurde visuell beurteilt. Die Neigung zum Verblocken wurde direkt an der Kalanderanlage vor Aufwickeln der Folie bestimmt und zwar in folgender Weise:

Aus der Folienbahn wird ein Streifen von 15 x 10 cm geschnitten (längere Seite in Folienlaufrichtung) und auf einer Metallplatte mit einer Fläche von 10 x 10 cm befestigt, so daß auf einer Seite ein Stück des Folienstreifens frei übersteht. Dieses Ende wird mit einer Federwaage 25 verbunden, die an geeigneter Stelle der Anlage (Querverstrebung) befestigt ist. Der Folienstreifen wird dann auf die laufende Folienbahn aufgelegt und die zum Überwinden der Haftreibung erforderliche Kraft an der Federwaage 30 abgelesen. Der dabei auftretende Maximalwert wird als Blockwert bezeichnet. Die bei den einzelnen Beispielen 35 gemessenen Werte sind in der Tabelle aufgeführt.

BASF Aktiengesellschaft

- 8 - 9 -

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle

Beispiel	Zusammensetzung der Formmasse		Blockwert	Polioberfläche
	Komponente A [%]	Komponente B [%]	[g]	
1	99,5	0,5	150	glatt, glänzend
2	99,9	0,1	450	" "
3	99,0	1,0	75	glatt, schwach matt
4	99,7	0,3	150	" " "
Vergleichs- versuch	100	-	500	glatt, glänzend